

PATENT APPLICATION
PO-7932
LeA 36,381

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICATION OF)
STEFAN WESTERNACHER ET AL)
SERIAL NUMBER: 10/688,104)
FILED: OCTOBER 17, 2003)
TITLE: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF)
POLYCARBONATE WHICH IS DAMAGED)
TO A PARTICULARLY SMALL EXTENT BY)
OXYGEN)


CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, §119, as stated on their previously submitted Declaration and Power of Attorney document. Applicants further submit the enclosed certified copies of German applications 103 14 609.1 and 102 48 950.5, claiming foreign priority on the above-identified U.S. application.

Respectfully submitted,

By 
Aron Preis
Attorney for Applicants
Reg. No. 29,426

Bayer Polymers LLC
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741
(412) 777-3814
FACSIMILE PHONE NUMBER:
(412) 777-3902
lo/PREIS/ap184

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an enveloped addressed to: Commissioner for Patents, Alexandria, VA 22313-1450 02/02/04

Date

Aron Preis, Reg. No. 29,426
Name of applicant, assignee or Registered Representative


Signature

February 2, 2004
Date

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 14 609.1

Anmeldetag: 01. April 2003

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Herstellung von besonders wenig durch Sauer-
stoff geschädigtem Polycarbonat

IPC: C 08 G, G 11 B, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Kahle

Herstellung von besonders wenig durch Sauerstoff geschädigtem Polycarbonat

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Schmelzeumesterungsverfahren unter Verwendung von Apparaten deren Leckrate $<10^{-3}$ Liter He x mbar/s beträgt, sowie die damit erhältlichen Polycarbonate.

Polycarbonat, das nach dem Schmelzeumesterungsverfahren hergestellt wird, wird als Schmelze im Verlauf der Reaktion zum Teil extremen Temperaturen ($>300^{\circ}\text{C}$) bei Absolutdrucken bis zu 0,01 mbar ausgesetzt. Die Gegenwart von Sauerstoff führt dabei zu einer nachhaltigen Schädigung des Polycarbonats.

In bisherigen Schriften wurde die Reduzierung des Kontaktes der Edukte mit Sauerstoff beim Mischen und Aufschmelzen (JP-A 6 032 887, JP-A 8 157 588), die Reduzierung des Kontaktes von BPA mit Sauerstoff beim Aufschmelzen (JP-A 8 157 587) sowie die Reduzierung des Kontaktes der Diphenylcarbonat-Schmelze mit Sauerstoff (JP-A 3216832) beschrieben und der positive Einfluss auf die Farbqualität des Polycarbonats hervorgehoben. Der Ausschluss von Sauerstoff im Kontakt mit der Polycarbonat-Schmelze ist aber bei diesen Anmeldungen nicht erreicht und es verbleiben demnach Schädigungen des Polycarbonats.

In EP-A 708 128 wird ein Schmelzeumesterungsverfahren für Polycarbonat in einer inerten, sauerstoffarmen Gasatmosphäre beschrieben. Die erste Hälfte der Reaktion wird dabei bevorzugt ohne Vakuum unter Abspaltung von Phenol in einem Reaktorraum, der permanent mit einem inerten, eventuell vorbehandelten Gas mit niedrigen Sauerstoffgehalt (mindestens < 2 ppm) gespült wird, durchgeführt. Die Endphase der Reaktion erfolgt unter Steigerung des Vakuums. Die Durchführung dieses Verfahrens unter Sauerstoffausschluss erweist sich im großtechnischen Maßstab allerdings als äußerst unvorteilhaft und nicht erstrebenswert. So ist für die Wirtschaftlichkeit eines kontinuierlichen Prozesses eine Kreislauffahrweise der Inertgasströme vorteilhaft. Diese müssen aber für eine Rückführung äußerst aufwendig von Phenol befreit werden. Eine bevorzugte weitere Vorbehandlung des Inertgases zur zusätzlichen

Verringerung des Sauerstoffgehaltes macht die Methode zudem noch kostenintensiver.

5 Ausgehend vom Stand der Technik bestand somit das Ziel, ein Verfahren bereitzustellen, welches die weitgehend schädigungsfreie Herstellung oder Verarbeitung von Polycarbonat bei vergleichsweise einfacher und damit kostengünstiger Reaktionsführung ermöglicht.

10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass es ausreichend ist, wenn die Apparate, in denen die Polycarbonatschmelze hergestellt oder verarbeitet wird, eine Leckrate von $<10^{-3}$ Liter He x mbar/s aufweisen. Idealerweise erfüllen alle Behälter, Apparate, Wärmetauscher, Pumpen und Rohrleitungen, welche in der Herstellung von Polycarbonat eingesetzt werden, diese Anforderung, mindestens jedoch die
15 Behälter, Rohrleitungen, Abscheider oder Zyklone; Rührbehälter, Umlaufverdampfer, Fallfilmverdampfer, Rohr-/Strangverdampfer, ein- oder zweiwellige Korb- oder Scheibenreaktoren oder sonstige käufliche Apparate sowie zugehörige Vakuumanlagen und Brüdensysteme.

20 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung oder Verarbeitung von Polycarbonat unter Verwendung von Anlagen, deren Leckrate $<10^{-3}$ Liter He x mbar/s, vorzugsweise $<10^{-4}$ Liter He x mbar/s, besonders bevorzugt $<10^{-5}$ Liter He x mbar/s und ganz besonders bevorzugt $<10^{-6}$ Liter He x mbar/s beträgt.

25 Die Leckraten werden bspw. in der Art gemessen, dass z.B. ein Heliumgasmessgerät der Firma Leybold Typ 100, 100 plus oder 200 oder vergleichbare Geräte an die Brüdenleitung einer Herstellanlage für Polycarbonat angeschlossen wird, gegebenenfalls mit einer Vakuumpumpe, so, daß ein Teilstrom aus dem Gasgesamtstrom zum Messgerät führt. Alle Flansche der gesamten Anlage, die im Betriebszustand
30 unter Vakuum steht, werden mit Heliumgas aus einer Gasflasche über eine Gaslanze bestrichen. Das Messgerät misst die Heliummenge, die durch undichte Flansche ein-

gezogen wird und gibt eine Leckrate an. Dabei gilt eine Leckrate von $<10^{-3}$ Liter He x mbar/s als dicht und eine Leckrate $>10^{-3}$ Liter He x mbar/s als Leckage. Vor Durchführung der Messung können gegebenenfalls Messungen an einem Testleck durchgeführt werden. Ferner empfiehlt sich die Bestimmung des Grundniveaus an Helium in der Umgebung mittels des Messgeräts. Diese Konzentration wird dann als Null- oder Referenzwert verwendet. Mittels Ultraschall und Leckspray (hier unter Überdruck in der Anlage) können ebenfalls Lecks in Flanschverbindungen gefunden werden, allerdings liegt hier die Nachweisgrenze bei 10^{-2} Liter He x mbar/s und ist somit unempfindlicher als der beschriebene Heliumlecktest.

Der Heliumlecktest wird zunächst bei kalter Anlage durchgeführt. Danach wird die Anlage auf die angestrebten Betriebstemperaturen erwärmt, alle Flansche nachgezogen, um danach den Lecktest erneut durchzuführen. Erst wenn dieser Lecktest ein positives Ergebnis hat, erfüllt die Anlage die Anforderungen.

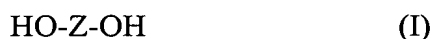
Das so hergestellte Polycarbonat zeichnet sich durch eine verbesserte Farbqualität aus und ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Der besondere Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Dichtheit der Anlage einfach mittels eines Helium Lecktests überprüft werden kann und somit überraschenderweise Verdrängungsgase für Sauerstoff, wie z.B. Stickstoff, und deren Installation unnötig werden.

Das Polycarbonat wird dabei grundsätzlich nach dem Schmelzeumesterungsverfahren hergestellt. Die Herstellung von aromatischen Oligo- bzw. Polycarbonaten nach dem Schmelzeumesterungsverfahren ist literaturbekannt und beispielsweise in der Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) sowie in der DE-C 10 31 512, US-B 3,022,272, US-B 5,340,905 und US-B 5,399,659 vorbeschrieben.

Gemäß diesem Verfahren werden aromatische Dihydroxyverbindungen, mit Kohlen-säurediestern unter Zuhilfenahme von geeigneten Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen in der Schmelze umgeestert.

- 5 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Dihydroxyarylverbindungen sind solche der Formel (I)



- 10 in denen Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische oder cycloaliphatische Reste bzw. Alkylaryle oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

- 15 Beispiele für Dihydroxyarylverbindungen der Formel (I) sind 4,4'-Dihydroxydi-phenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,3-Bis-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,3-Bis-[2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

- 25 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1, 1 -Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

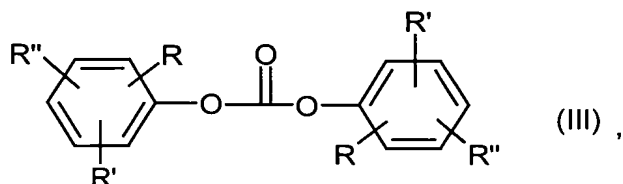
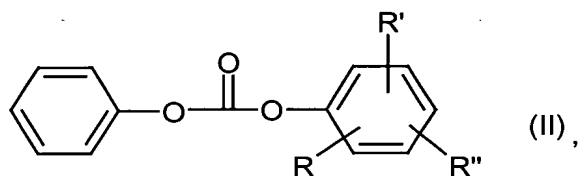
- 30 Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-A 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 und 2 999 846, in den deutschen Offen-

legungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 und 3 832 396, der französischen Patentschrift 1 561 518, in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, S. 28ff; S.102ff", und in "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, S. 72ff." beschrieben.

Im Falle der Homopolycarbonate wird nur ein Diphenol eingesetzt, im Falle der Copolycarbonate werden mehrere Diphenole eingesetzt, wobei selbstverständlich die verwendeten Bisphenole, wie auch alle anderen der Synthese zugesetzten Chemikalien und Hilfsstoffe mit den aus ihrer eigenen Synthese, Handhabung und Lagerung stammenden Verunreinigungen kontaminiert sein können, obwohl es wünschenswert ist, mit möglichst sauberen Rohstoffen zu arbeiten.

Die Dihydroxyarylverbindungen können auch mit Restgehalten der Monohydroxyarylverbindungen, aus denen sie hergestellt wurden, eingesetzt werden. Die Gehalte können bis zu 20 %, vorzugsweise 10 %, besonders bevorzugt bis 5 % und ganz besonders bevorzugt bis zu 2 % betragen. (s. z.B. EP-A 1 240 232)

Kohlensäurediester im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (II) und (III)



wobei

R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte C₁-C₃₄-Alkyl/Cycloalkyl, C₇-C₃₄-Alkaryl oder C₆-C₃₄-Aryl darstellen können,

beispielsweise

5

Diphenylcarbonat, Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-Butylphenylcarbonat, Isobutylphenyl-phenylcarbonat, Di-Isobutylphenylcarbonat, tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-Butylphenylcarbonat, n-Pentylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Pentylphenyl)carbonat, n-Hexylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Hexylphenyl)carbonat, Cyclohexylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cyclohexylphenylcarbonat, Phenylphenolphenylcarbonat, Di-Phenylphenolcarbonat, Isooctylphenyl-phenylcarbonat, Di-Isooctylphenylcarbonat, n-Nonylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Nonylphenyl)carbonat, Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cumylphenylcarbonat, Naphthylphenylphenylcarbonat, Di-Naphthylphenylcarbonat, Di-tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-(Di-tert-Butylphenyl)carbonat, Dicumylphenyl-phenylcarbonat, Di-(Dicumylphenyl)carbonat, 4-Phenoxyphenyl-phenylcarbonat, Di-(4-Phenoxyphenyl)carbonat, 3-Pentadecylphenyl-phenylcarbonat, Di-(3-Pentadecylphenyl)carbonat, Tritylphenylphenylcarbonat, Di-Tritylphenylcarbonat, 2-Bis-Methylsalicylcarbonat, 2-Bis Ethylsalicylcarbonat

10

15

20

bevorzugt

Diphenylcarbonat, tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-Butylphenylcarbonat, Phenylphenol-phenylcarbonat, Di-Phenylphenolcarbonat, Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cumylphenylcarbonat,

25

besonders bevorzugt Diphenylcarbonat.

Die Diarylcarbonate können auch mit Restgehalten der Monohydroxyarylverbindungen, aus denen sie hergestellt wurden, eingesetzt werden. Die Gehalte können

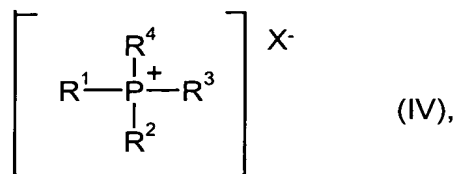
30

bis zu 20 %, vorzugsweise 10 %, besonders bevorzugt bis 5 % und ganz besonders bevorzugt bis zu 2 % betragen.

5 Daneben können die als Carbonate eingesetzten phenolischen Verbindungen auch direkt als Monohydroxyarylverbindung neben einem der genannten Carbonate verwendet werden, um die Endgruppen des Polycarbonats zu beeinflussen. Dabei ist eine Monohydroxyarylverbindung zu wählen, deren Siedepunkt über dem der Monohydroxyarylverbindung, aus der das Diarylcarbonat gebildet wurde, liegt. Bevorzugte Mischungen sind solche mit Diphenylcarbonat. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht die Möglichkeit, die Monohydroxyarylverbindung zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zuzugeben, bevorzugt zu Beginn der Reaktion, und die Zugabe kann in mehrere Portionen aufgeteilt werden. Der Anteil an freier Monohydroxyarylverbindung kann 0,4 – 17 mol-%, bevorzugt 1,3 – 8,6 mol-% (bezogen auf die Dihydroxyarylverbindung) betragen. Dabei kann die Zugabe sowohl vor der Reaktion als auch ganz oder teilweise während der Reaktion erfolgen.

15 Bezogen auf die Dihydroxyarylverbindung werden die Diarylcarbonate mit 1,02 bis 1,30 mol, bevorzugt mit 1,04 bis 1,26 mol, besonders bevorzugt mit 1,06 – 1,22 mol pro Mol Dihydroxyarylverbindung eingesetzt. Es können auch Mischungen der oben genannten Diarylcarbonate eingesetzt werden.

20 Als Katalysatoren im Sinne der Erfindung werden im Schmelzumesterungsverfahren wie in der genannten Literatur beschrieben basische Katalysatoren wie beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide und -oxide aber auch Ammonium- oder 25 Phosphoniumsalze, im Folgenden als Oniumsalze bezeichnet, eingesetzt. Bevorzugt werden dabei Oniumsalze, besonders bevorzugt Phosphoniumsalze eingesetzt. Phosphoniumsalze im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (IV)



wobei

5 R^{1-4} dieselben oder verschiedene $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyle, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryle, $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Aralkyle oder $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyle sein können, bevorzugt Methyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryle, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und

10 X^- ein Anion wie Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, ein Halogenid, bevorzugt Chlorid, oder ein Alkoholat der Formel OR sein kann, wobei R $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl oder $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt Phenyl, sein kann. Bevorzugte Katalysatoren sind

15 Tetraphenylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumhydroxid, Tetraphenylphosphoniumphenolat, besonders bevorzugt Tetraphenylphosphoniumphenolat.

Sie werden bevorzugt in Mengen von 10^{-8} bis 10^{-3} mol, bezogen auf ein mol Bisphenol, besonders bevorzugt in Mengen von 10^{-7} bis 10^{-4} mol, eingesetzt.

20 Weitere Katalysatoren können allein oder gegebenenfalls zusätzlich zu dem Oniumsalz verwendet werden, um die Geschwindigkeit der Polymerisation zu erhöhen. Dazu gehören Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie Hydroxide, Alkoxide und Aryloxide von Lithium, Natrium und Kalium, vorzugsweise Hydroxide, Alkoxide oder Aryloxide von Natrium. Am meisten bevorzugt sind Natriumhydroxid- und Natriumphenolat. Die Mengen des Cokatalysators können im
25 Bereich von 1 bis 500 ppb, vorzugsweise 5 bis 300 ppb und am meisten bevorzugt 5 bis 200 ppb liegen, jeweils berechnet als Natrium.

Die Zugabe der Katalysatoren erfolgt in Lösung, um bei der Dosierung schädliche Überkonzentrationen zu vermeiden. Die Lösungsmittel sind system- und verfahrensinhärente Verbindungen wie beispielsweise Dihydroxyarylverbindungen, Diarylcarbonate oder Monohydroxyarylverbindungen. Besonders bevorzugt sind Monohydroxyarylverbindungen, weil dem Fachmann geläufig ist, dass sich die Dihydroxyarylverbindungen und Diarylcarbonate bei schon leicht erhöhten Temperaturen, insbesondere unter Katalysatoreinwirkung, leicht verändern und zersetzen. Die entstehenden Verbindungen mindern die Polycarbonatqualität. Beim technisch bedeutsamen Umesterungsverfahren zur Herstellung von Polycarbonat ist die bevorzugte Verbindung Phenol. Phenol bietet sich auch deshalb schon zwingend an, weil der gewählte Katalysator Tetraphenylphosphoniumphenat bei der Herstellung als Mischkristall mit Phenol isoliert wird.

Die Temperaturen über den gesamten Prozess liegen zwischen 180 und 330°C, die Drucke zwischen 15 bar absolut und 0,01 mbar.

In der vorliegenden Erfindung gibt es jedoch keine spezielle Limitierung bezüglich Drucken und Temperaturen, um die Schmelzeumesterungsreaktion zwischen der Dihydroxyarylverbindung mit dem Kohlensäurediester durchzuführen. Jede Bedingung ist möglich, solange die gewählten Temperaturen und Drucke eine Schmelzeumesterung unter entsprechend schneller Entfernung der Monohydroxyarylverbindung ermöglichen.

Ebenfalls gibt es keine Limitierung bezüglich der Art, in welcher Anlage die vorliegende Erfindung ausgeführt wird.

Vorzugsweise ist das kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten durch Umesterung von Diarylcarbonaten mit Dihydroxyarylverbindungen dadurch gekennzeichnet, dass unter Verwendung von Katalysatoren, nach einer Vorcondensation ohne Abtrennen der gebildeten Monohydroxyarylverbindung in sich dann daran anschließenden mehreren Flash-/Verdampferstufen bei schrittweise

steigenden Temperaturen, und schrittweise fallenden Drucken ein Oligocarbonat hergestellt wird, welches danach in einem oder mehreren Korbreaktoren hintereinander, bei weiter steigenden Temperaturen und weiter fallenden Drucken zum fertigen Polycarbonat aufkondensiert wird.

5

Zur Durchführung des Verfahrens können die Reaktionspartner entweder gemeinsam aufgeschmolzen oder aber die feste Dihydroxyarylverbindung in der Diarylcarbonatschmelze oder das feste Diarylcarbonat in der Schmelze der Dihydroxyarylverbindung gelöst werden oder beide Rohstoffe werden als Schmelze, bevorzugt direkt aus der Herstellung, zusammengeführt. Die Verweilzeiten der getrennten Schmelzen der Rohstoffe, insbesondere die der Schmelze der Dihydroxyarylverbindung, werden so kurz wie möglich eingestellt. Das Schmelzegemisch kann dagegen wegen des im Vergleich zu den einzelnen Rohstoffen erniedrigten Schmelzpunktes des Rohstoffgemisches bei entsprechend niedrigeren Temperaturen ohne Schaden länger verweilen. Danach wird der Katalysator, vorzugsweise in Phenol gelöst, zugemischt und die Schmelze auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Diese beträgt zu Beginn des technisch bedeutsamen Prozesses zur Herstellung von Polycarbonat aus Bisphenol A und Diphenylcarbonat 180 bis 220°C, vorzugsweise 190 bis 210°C, ganz besonders bevorzugt 190°C. Bei Verweilzeiten von 15 bis 90 min., vorzugsweise 30 bis 60 min., wird das Reaktionsgleichgewicht eingestellt, ohne dass die gebildete Hydroxyarylverbindung entnommen wird. Die Reaktion kann bei Atmosphärendruck, aber aus technischen Gründen auch bei Überdruck gefahren werden. Der bevorzugte Druck in technischen Anlagen beträgt 2 bis 12 bar.

25

Das Schmelzegemisch wird in eine erste Vakuumkammer, deren Druck auf 100 bis 400 mbar, vorzugsweise auf 150 bis 300 mbar eingestellt wird, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck wieder auf die Eintrittstemperatur erhitzt. Bei dem Entspannungsvorgang wird entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft.

30

Nach einer Verweilzeit von 5 bis 30 min in einer Sumpfvorlage ggf. mit Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine zweite Vakuumkammer, deren Druck 50 bis 200 mbar, vorzugsweise 80 bis 150 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei
5 gleichem Druck auf eine Temperatur von 190 bis 250°C, bevorzugt 210 bis 240°C, besonders bevorzugt 210 bis 230°C, erwärmt. Auch hierbei wird entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft.

10 Nach einer Verweilzeit von 5 bis 30 min in einer Sumpfvorlage, ggf. mit Umpumpung, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine dritte Vakuumkammer, deren Druck 30 bis 150 mbar, vorzugsweise 50 bis 120 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck auf eine Temperatur von 220 bis 280°C, bevorzugt 240 bis 270°C, besonders bevorzugt 240 bis 260°C, erwärmt. Auch hierbei wird entstandene
15 Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft.

Nach einer Verweilzeit von 5 bis 20 min in einer Sumpfvorlage ggf. mit Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine weitere Vakuumkammer, deren Druck bei 5 bis 100 mbar, bevorzugt 15 bis
20 100 mbar, besonders bevorzugt 20 bis 80 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck auf eine Temperatur von 250 bis 300°C, vorzugsweise 260 bis 290°C, besonders bevorzugt 260 bis 280°C, erwärmt. Auch hierbei wird entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft.

25

Die Zahl dieser Stufen, hier beispielhaft 4, kann zwischen 2 und 6 variieren. Die in diesen Stufen erreichte rel. Viskosität des Oligomeren liegt zwischen 1,04 und 1,20, bevorzugt zwischen 1,05 und 1,15, besonders bevorzugt zwischen 1,06 bis 1,10. Die relative Viskosität wird als Quotient aus der Viskosität des Lösungsmittels und der
30 Viskosität des in diesem Lösungsmittel gelösten Polymers bestimmt. Sie wurde in Dichlormethan bei einer Konzentration von 5 g/l bei 25°C ermittelt.

Das so erzeugte Oligomere wird nach einer Verweilzeit von 5 bis 20 min in einer Sumpfvorlage ggf. mit Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wie in der letzten Flash-/Verdampferstufe in einen Korbreaktor gefördert und bei 250 bis 310°C, bevorzugt 250 bis 290°C, besonders bevorzugt 250 bis 280°C, bei Drucken von 2 bis 15 mbar, vorzugsweise 4 bis 10 mbar, bei Verweilzeiten von 30 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, weiter aufkondensiert. Das Produkt erreicht eine rel. Viskosität von 1,12 bis 1,25, bevorzugt 1,13 bis 1,22, besonders bevorzugt 1,13 bis 1,20.

10

Die diesen Reaktor verlassende Schmelze wird in einem weiteren Korbreaktor auf die gewünschte Endviskosität gebracht. Die Temperaturen betragen 270 bis 330°C, bevorzugt 280 bis 320°C, besonders bevorzugt 280 bis 310°C, der Druck 0,01 bis 3 mbar, vorzugsweise 0,2 bis 2 mbar, bei Verweilzeiten von 60 bis 180 min, vorzugsweise 75 bis 150 min. Die rel. Viskositäten werden auf das für die vorgesehene Anwendung nötige Niveau eingestellt und betragen 1,18 bis 1,40, bevorzugt 1,18 bis 1,36, besonders bevorzugt 1,18 bis 1,34.

15

Die Funktion der beiden Korbreaktoren kann auch in einem Korbreaktor zusammengefasst werden.

20

Die Brüden werden aus allen Verfahrensstufen unmittelbar abgeleitet und beispielsweise gemäß Deutscher Patentanmeldung Nr. 1 01 00 404 (z.B. Spalte 3 Abschnitte 14-22, sowie die Beispiele) aufgearbeitet.

25

Die für die einzelnen Verfahrensschritte geeigneten Apparate und Reaktoren sind entsprechend dem Verfahrensverlauf Wärmetauscher, Apparate oder Rührbehälter, welche die nötige Verweilzeit bei gleichbleibender Temperatur bereitstellen; Entspannungsapparate wie großvolumige Behälter, Abscheider oder Zykclone; Rührbehälter, Umlaufverdampfer, Fallfilmverdampfer oder sonstige käufliche Apparate, die den nötigen Wärmeeintrag ermöglichen; Behältnisse, welche die geforderten Ver-

30

weilzeiten nach dem Erwärmen sicherstellen; ein- oder zweiwellige Korb- oder Scheibenreaktoren mit den nötigen Volumina und Filmbildungsflächen sowie einer Konstruktion, die den wachsenden Schmelzviskositäten gerecht werden.

5 Die Rohrleitungen zwischen den Apparaten sollten selbstverständlich so kurz wie möglich sein und die Krümmungen der Leitungen so gering wie möglich gehalten werden. Dabei sind die äußeren Rahmenbedingungen für Montagen chemischer Anlagen zu berücksichtigen.

10 Für die bevorzugte Ausführung des Verfahrens wird zum Erwärmen der Rohstoffschmelze ein üblicher Wärmetauscher verwendet. Als Verweilbehälter wird für die Reaktionsgleichgewichtseinstellung eine Lochbodenkolonne eingesetzt. Die Entspannungsvorgänge, das heißt die Flashverdampfungen, werden in Zentrifugalabscheidern, bevorzugt Zyklonen, oder in Umlenkabscheidern durchgeführt. Das Erwärmen der aus den Zentrifugalabscheidern, bevorzugt Zyklonen, oder Umlenkabscheidern abfließenden Schmelze wird in Fallfilmverdampfern vorgenommen, denen Behälter zur Einstellung der Verweilzeiten folgen. Die Behälter sind mit einer Umpumpung versehen, wobei die Flüssigkeiten aus dem Fallfilmverdampfer und der Umpumpung über eingebaute Gitter- oder Lochblechkonstruktionen oder Füllkörperschüttungen in den Sumpf fließen und gesammelt werden. Die Aufkondensation zu einem mittelviskosen Produkt wird in einem Scheiben- oder Korbreaktor durchgeführt. Die Polykondensation wird ebenfalls in einem Scheiben- oder Korbreaktor, der bei den hohen Verweilzeiten eine sehr große, sich ständig erneuernde Oberfläche am Vakuum bereitstellt, durchgeführt. Die Scheiben- oder Korbreaktoren sind entsprechend dem Schmelzviskositätszuwachs geometrisch ausgebildet. In einer speziellen Anordnung kann auch ein Scheiben- oder Korbreaktor ausreichend sein. Geeignet sind beispielsweise Reaktoren, wie sie in der DE 44 47 422 C2 und EP A 1 253 163, oder Zweiwellenreaktoren, wie sie in der WO A 99/28 370 beschrieben sind.

30

Besonders geeignete Werkstoffe zur Herstellung der Apparate, Reaktoren, Rohrleitungen, Pumpen und Armaturen sind nicht rostende Stähle vom Typ Cr Ni (Mo) 18/10 wie z. B. 1.4571 oder 1.4541 (Stahlschlüssel 2001, Verlag: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Straße 36, D-71672 Marbach) und Ni-Basislegierungen vom Typ C, wie z. B. 2.4605 oder 2.4610 (Stahlschlüssel 2001, Verlag: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Straße 36, D-71672 Marbach). Die nicht rostenden Stähle werden bis zu Prozesstemperaturen von etwa 290°C und die Ni-Basislegierungen bei Prozesstemperaturen oberhalb von etwa 290°C benutzt.

10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen thermoplastischen Polycarbonate sind ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Erfindung. Sie haben einen äußerst geringen Gehalt von Kationen und Anionen von jeweils weniger als 60 ppb, bevorzugt < 40 ppb und besonders bevorzugt < 20 ppb (als Na-Kation berechnet), wobei als Kationen solche von Alkali- und Erdalkalimetallen vorliegen, welche beispielsweise als Verunreinigung aus den verwendeten Rohstoffen und den Phosphonium- und Ammoniumsalzen stammen können. Weitere Ionen wie Fe-, Ni-, Cr-, Zn-, Sn, Mo-, Al-Ionen und ihre Homologen können in den Rohstoffen enthalten sein oder durch Abtrag oder Korrosion aus den Werkstoffen der benutzten Anlage stammen. Der Gehalt dieser Ionen ist in der Summe kleiner als 2 ppm, bevorzugt kleiner als 1 ppm und besonders bevorzugt kleiner 0,5 ppm.

Angestrebt werden also geringste Mengen, die nur durch Verwendung reiner Rohstoffe erreicht werden können. Derart reine Rohstoffe sind z. B. nur nach Reinigungsverfahren wie Umkristallisieren, Destillieren, Umfällen mit Wäschen u. ä. erhältlich.

Als Anionen liegen solche von anorganischen Säuren und von organischen Säuren in äquivalenten Mengen vor (z. B. Chlorid, Sulfat, Carbonat, Phosphat, Phosphit, Oxalat, u.a.)

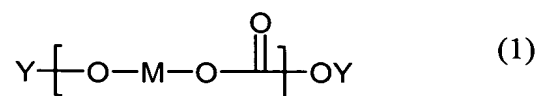
Die Polycarbonate zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie keine nachweisbaren Mengen eingebauter Spalt- oder Zersetzungsprodukte mit reaktiven Endgruppen, die während des Umesterungsprozesses gebildet werden, enthalten. Solche Spalt- oder Zersetzungsprodukte sind beispielsweise Isopropenylmonohydroxyaryle oder deren Dimere.

Die erhaltenen mittleren Gewichtsmolekulargewichte betragen 15.000 bis 40.000, bevorzugt 18.000 bis 36.000, besonders bevorzugt 18.000 bis 34.000, wobei das mittlere Gewichtsmolekulargewicht über die relative Viskosität nach der Mark-Houwling Korrelation (J. M. G. Cowie, Chemie und Physik der synthetischen Polymeren, Vieweg Lehrbuch, Braunschweig/Wiesbaden, 1997, Seite 235) bestimmt wurde.

Der Gehalt an OH-Endgruppen der erfindungsgemäß erhältlichen Polycarbonate liegt zwischen 50 und 750 ppm, vorzugsweise zwischen 70 und 500 ppm, besonders bevorzugt zwischen 90 und 400 ppm. Der Gehalt an phenolischem OH wird durch IR-Messung erhalten. Zu diesem Zweck wird eine Differenzmessung von einer Lösung aus 2 g Polymer in 50 ml Dichlormethan gegenüber reinem Dichlormethan vermessen und die Extinktionsdifferenz bei 3582 cm^{-1} bestimmt.

Der Gehalt an Fehlstrukturen A – D, die nachfolgend definiert werden, im Polycarbonat wird nach Totalverseifung durch HPLC bestimmt. Dafür wird das Polycarbonat mit Natriummethylat durch Kochen verseift, anschließend angesäuert, filtriert und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Acetonitril gelöst und per HPLC detektiert.

Das erfindungsgemäße Polycarbonat entspricht beispielsweise der Formel (1)



wobei die Klammer eine sich wiederholende Struktureinheit bezeichnet,

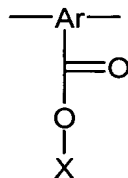
worin M

5 Z oder eine Fehlstruktur A, B, C und/oder D sein kann,

wobei Z einen aromatischen Rest darstellt, wie oben beschrieben,

worin die Fehlstruktur A

10

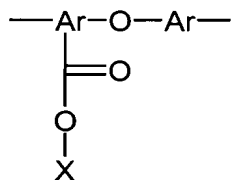


einen Gehalt von 800 ppm,

bevorzugt von 750 ppm,

15 besonders bevorzugt von 500 ppm,

nicht überschreitet,



20 worin die Fehlstruktur B

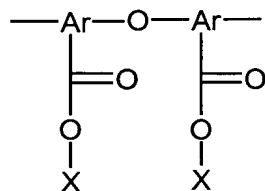
einen Gehalt von 350 ppm,

bevorzugt von 250 ppm,

besonders bevorzugt von 70 ppm,

25 nicht überschreitet,

worin die Fehlstruktur C

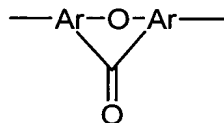


5

einen Gehalt von 200 ppm,
bevorzugt von 150 ppm,
besonders bevorzugt von 60 ppm,
nicht überschreitet,

10

worin die Fehlstruktur D

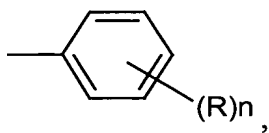


15

einen Gehalt von 750 ppm,
bevorzugt von 300 ppm,
besonders bevorzugt von 150 ppm,
nicht überschreitet,

20

worin Y



H oder

wobei

R unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Reste H, C₁-C₂₀ Alkyl, C₆H₅ und C(CH₃)₂C₆H₅ sein kann,

5 bedeutet, und

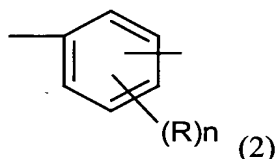
n für 0, 1 oder 2 steht,

wobei X

10

Y oder -(MOCOO)Y bedeutet, und

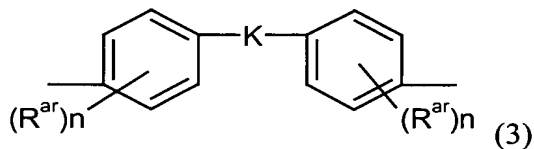
M und Y wie oben beschrieben bedeuten und Ar eine Verbindung darstellen kann, die durch Formel (2) dargestellt wird,



15

worin R die oben genannte Bedeutung hat,

oder eine Verbindung, die durch Formel (3) dargestellt wird,



20

wobei K für C₁-C₈-Alkyliden oder C₅-C₁₂-Cycloalkyliden, S, SO₂ oder eine Einfachbindung, R^{ar} ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Methyl, Propyl, Ethyl, Butyl, Cl oder Br ist und n für 0,1 oder 2 steht, besonders bevorzugt werden dabei die Verbindungen der Formel (3).

25

Die Summe aller Fehlstrukturen A – D sollte 1.000 ppm, bevorzugt 700 ppm, besonders bevorzugt 550 ppm nicht überschreiten.

5 Die Polycarbonate können gezielt verzweigt werden und können daher geringe Mengen von 0,02 bis 3,6 mol-% (bezogen auf die Dihydroxyarylverbindung) an Verzweigern enthalten. Geeignete Verzweiger sind die für die Polycarbonatherstellung geeigneten Verbindungen mit drei und mehr funktionellen Gruppen, vorzugsweise solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

10 Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen sind beispielsweise

Phloroglucin,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,

15 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,

Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,

2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,

20 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol,

Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

Einige der sonstigen trifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

25

Bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Durch das chemische Gleichgewicht bedingte und durch Verfahrensparameter wie Temperatur, Druck und Verweilzeit gegebene Restgehalte an Monomeren können bei Bedarf durch geeignete Ausdampfverfahren weiter reduziert werden.

5 Granulate erhält man durch Abspinnen der Schmelze mittels Zahnradpumpe aus dem Reaktor, Abkühlen der Stränge in Luft oder Wasser mit anschließender Granulierung.

10 Dem Schmelzestrom können vor dem Abspinnen Additive, Hilfs- und Verstärkungsstoffe zugesetzt werden.

15 Der Zusatz von Additiven dient der Verlängerung der Nutzungsdauer der aus dem Polycarbonat hergestellten Gebrauchsgegenstände oder der Verbesserung der Farbe (Stabilisatoren), der Vereinfachung der Verarbeitung (z.B. Entformer, Fließhilfsmittel, Antistatika) oder der Anpassung der Polymereigenschaften an bestimmte Belastungen (Schlagzähmodifikatoren, wie Kautschuke; Flammenschutzmittel, Farbmittel, Glasfasern).

20 Diese Additive können einzeln oder in beliebigen Mischungen oder mehreren verschiedenen Mischungen der Polymerschmelze zugesetzt werden und zwar direkt bei der Isolierung des Polymeren oder aber nach Aufschmelzung von Granulat in einem sogenannten Compoundierungsschritt. Dabei können die Additive beziehungsweise deren Mischungen als Feststoff, also als Pulver, oder als Schmelze der Polymerschmelze zugesetzt werden. Eine andere Art der Dosierung ist die Verwendung von
25 Masterbatches oder Mischungen von Masterbatches der Additive oder Additivmischungen.

30 Geeignete Additive sind beispielsweise beschrieben in "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", im "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001".

Geeignete Antioxidantien bzw. Thermostabilisatoren sind beispielsweise:

- Alkylierte Monophenole,
Alkylthiomethylphenole,
5 Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone,
Tocopherole,
Hydroxylierte Thiodiphenylether,
Alkylidenbisphenole,
O-, N- und S-Benzylverbindungen,
10 Hydroxybenzylierte Malonate,
Aromatische Hydroxybenzylverbindungen,
Triazinverbindungen,
Acylaminophenole,
Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure,
15 Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure,
Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure,
Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure,
Amide of β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure,
Geeignete Thiosynergisten,
20 Sekundäre Antioxidantien, Phosphite und Phosphonite,
Benzofuranone und Indolinone.

Bevorzugt sind organische Phosphite, Phosphonate und Phosphane, meist solche bei denen die organischen Reste völlig oder teilweise aus gegebenenfalls substituierten aromatischen Resten bestehen.
25

Als Komplexierungsmittel für Schwermetalle und zur Neutralisation von Alkalispuren sind ortho- und meta- Phosphorsäuren, ganz oder teilweise veresterte Phosphate oder Phosphite geeignet,
30

Als Lichtschutzmittel (UV-Absorber) sind geeignet

2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole,
2-Hydroxybenzophenone,
Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoesäuren,
5 Acrylate,
Sterisch gehinderte Amine,
Oxamide,
2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine,

10 bevorzugt sind substituierte Benzotriazole.

Polypropylenglykole allein oder in Kombination mit z.B. Sulfonen oder Sulfonamiden als Stabilisatoren können gegen die Schädigung durch Gamma-Strahlen verwendet werden.

15 Diese und andere Stabilisatoren können einzeln oder in Kombinationen verwendet werden und in den genannten Formen dem Polymer zugesetzt werden.

20 Außerdem können Verarbeitungshilfsmittel wie Entformungsmittel, meist Derivate langkettiger Fettsäuren, zugesetzt werden. Bevorzugt sind z.B. Pentaerythrittetra-
stearat und Glycerinmonostearat. Sie werden allein oder im Gemisch vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Zusammensetzung eingesetzt.

25 Geeignete flammhemmende Additive sind Phosphatester, d.h. Triphenylphosphat, Resorcindiphosphorsäureester, bromhaltige Verbindungen, wie bromierte Phosphorsäureester, bromierte Oligocarbonate und Polycarbonate, sowie bevorzugt Salze fluorierter organischer Sulfonsäuren.

30 Geeignete Schlagzähmacher sind Butadienkautschuk mit aufgepfropftem Styrol-Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Ethylen-Propylen-Kautschuke mit aufge-

pfropftem Maleinsäureanhydrid, Ethyl- und Butylacrylatkautschuke mit aufgefropftem Methylmethacrylat oder Styrol-Acrylnitril, interpenetrierende Siloxan- und Acrylat-Netzwerke mit aufgefropftem Methylmethacrylat oder Styrol-Acrylnitril.

5 Desweiteren können Farbmittel, wie organische Farbstoffe oder Pigmente oder anorganische Pigmente, IR-Absorber, einzeln, im Gemisch oder auch in Kombination mit Stabilisatoren, Glasfasern, Glas(hohl)kugeln, anorganischen Füllstoffen zugesetzt werden.

10 Die Extrudate und Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Weitere Anwendungen sind beispielsweise, ohne jedoch den Gegenstand der vorliegenden Erfindung einzuschränken:

15

1. Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen.

2. Folien.

3. Blaskörper (s.a. US-A 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 Gallon Wasserflaschen.

20

4. Lichtdurchlässige Platten, wie Massivplatten oder insbesondere Hohlkammerplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen.

25

5. Optische Datenspeicher, wie Audio CD's, CD-R(W)'s, DCD's, DVD-R(W)'s, Minidiscs und den Folgeentwicklungen.

6. Ampelgehäuse oder Verkehrsschilder.

7. Schaumstoffe mit offener oder geschlossener gegebenenfalls bedruckbarer Oberfläche.

8. Fäden und Drähte (s.a. DE-A 11 37 167).

30

9. Lichttechnische Anwendungen, gegebenenfalls unter Verwendung von Glasfasern für Anwendungen im transluzenten Bereich.

10. Transluzente Einstellungen mit einem Gehalt an Bariumsulfat und oder Titan-
dioxid und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylat-
kautschuken (EP-A 0 634 445, EP-A 0 269 324) zur Herstellung von licht-
durchlässigen und lichtstreuenden Formteilen.
- 5 11. Präzisionsspritzgussteile, wie Halterungen, z.B. Linsenhalterungen; hier
werden gegebenenfalls Polycarbonate mit Glasfasern und einem gegebenen-
falls zusätzlichen Gehalt von 1-10 Gew. % Molybdändisulfid (bez. auf die ge-
samte Formmasse) verwendet.
- 10 12. optische Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (DE-A
27 01 173).
13. Lichtübertragungsträger, insbesondere Lichtleiterkabel (EP-A 0 089 801)
und Beleuchtungsleisten.
14. Elektroisolierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse und Steck-
verbinder sowie Kondensatoren.
- 15 15. Mobiltelefongehäuse.
16. Network interface devices.
17. Trägermaterialien für organische Fotoleiter.
18. Leuchten, Scheinwerferlampen, Streulichtscheiben oder innere Linsen.
19. Medizinische Anwendungen wie Oxygenatoren, Dialysatoren.
- 20 20. Lebensmittelanwendungen, wie Flaschen, Geschirr und Schokoladenformen.
21. Anwendungen im Automobilbereich, wie Verglasungen oder in Form von
Blends mit ABS als Stoßfänger.
22. Sportartikel wie Slalomstangen, Skischuhschnallen.
23. Haushaltsartikel, wie Küchenspülen, Waschbecken, Briefkästen
- 25 24. Gehäuse, wie Elektroverteilerkästen.
25. Gehäuse für elektrische Geräte wie Zahnbürsten, Föhne, Kaffeemaschinen,
Werkzeugmaschinen, wie Bohr-, Fräs-, Hobelmaschinen und Sägen.
26. Waschmaschinen-Bullaugen.
27. Schutzbrillen, Sonnenbrillen, Korrekturbrillen bzw. deren Linsen.
- 30 28. Lampenabdeckungen.
29. Verpackungsfolien.

- 30. Chip-Boxen, Chipträger, Boxen für Si-Wafer.
- 31. Sonstige Anwendungen wie Stallmasttüren oder Tierkäfige.

Die nachfolgenden Beispiele dienen lediglich der Illustration der vorliegenden Erfindung ohne diese zu beschränken:

Die relative Lösungsviskosität wurde in Dichlormethan bei einer Konzentration von 5 g/l bei 25°C bestimmt.

YI wurde **nach ASTM E 313** an spritzgegossenen Proben einer Dicke von 4 mm bestimmt. Die Verspritzungstemperatur war 300°C.

Die Farbzahl wurde als Differenz der Extinktion bei 420 nm und 700 nm in Dichlormethan bei einer Konzentration von 2,4 g/50 ml und einer Schichtdicke von 10 cm ermittelt.

Der Gehalt an phenolischem OH wird durch IR-Messung erhalten. Zu diesem Zweck wird eine Differenzmessung von einer Lösung aus 2 g Polymer in 50 ml Dichlormethan gegenüber reinem Dichlormethan vermessen und die Extinktionsdifferenz bei 3582 cm⁻¹ bestimmt.

Der Gehalt an Fehlstrukturen A bis D im Polycarbonat wird nach Totalverseifung durch HPLC bestimmt. Dafür wird das Polycarbonat mit Natriummethylat durch Kochen verseift, anschließend angesäuert, filtriert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Acetonitril gelöst und per HPLC detektiert.

Beispiel: Bericht über zerstörungsfreie Prüfung mittels Helium-Vakuumtest an einer Anlage zur Herstellung von Polycarbonat nach der Umesterungsmethode. Der Lecksucher/Heliumdetektor (Gerät der Firma Leybold Typ 200) wurde vor der Vakuumpumpe angeschlossen und der Extruder, Seitenextruder, Abscheider, Schaugläser und Schneckengehäuse sowie alle Flanschverbindungen in diesem Bereich überprüft. Das Prüfgerät hat eine Ansprechzeit von <5 sec. Der Grundpegel der Anlage wurde mit <10⁻⁵ liter He x mbar/s bestimmt.

Produkte aus der Anlage können beispielsweise folgendermaßen charakterisiert werden:

1. FS 20 SO natur ist ein lineares Schmelzpolycarbonat mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,201 und einem YI von 1,80 bzw. einer Farbzahl von 0,18. Der phenolische OH-Wert beträgt 540 ppm. Die Summe aller Fehlstrukturen A – D ist 165 ppm.
2. FS 26 SO natur ist ein lineares Schmelzpolycarbonat mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,275 und einem YI von 1,97 bzw. einer Farbzahl von 0,19. Der phenolische OH-Wert beträgt 250 ppm. Die Summe aller Fehlstrukturen A – D ist 453 ppm.

Diese Produkte aus der erfindungsgemäßen Anlage verfügen über eine ausgezeichnete Qualität. Eine Leckrate $>10^{-3}$ Liter He x mbar/s in der erfindungsgemäßen Anlage würde zu einer Kontaminierung der Polycarbonatschmelze mit Sauerstoff führen. In diesem Fall ist mit einer verminderten Qualität der Produkte zu rechnen. Dies wird durch die Charakterisierung der Sauerstoffaufnahme und CO₂-Abspaltung von großtechnisch produziertem Schmelzpolycarbonat unter Temperaturbelastung als Funktion der Temperzeit gezeigt:

Untersucht wurden die oben beschriebenen Proben

1. FS 20 SO natur, ein lineares Schmelzpolycarbonat mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,201 und einem YI von 1,80 bzw. einer Farbzahl von 0,18.
2. FS 26 SO natur, ein lineares Schmelzpolycarbonat mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,275 und einem YI von 1,97 bzw. einer Farbzahl von 0,19.

Die Proben wurden 10, 20 und 30 min bei Temperaturen von 320, 350 und 380°C unter Luftatmosphäre in gasdicht geschlossenen Rollrandampullen getempert. Anschließend wurde der Sauerstoff- und CO₂-Gehalt im Gasraum der Ampullen mittels GC bestimmt.

Verglichen wurden Proben mit vergleichbaren Einwaagen von etwa 500 mg. Zur Abschätzung der Fehlergrenzen des Verfahrens wurden die Analysen als Dreifachbestimmungen durchgeführt. Die Messungen besitzen eine Fehlerbreite von etwa
5 +/- 10 %.

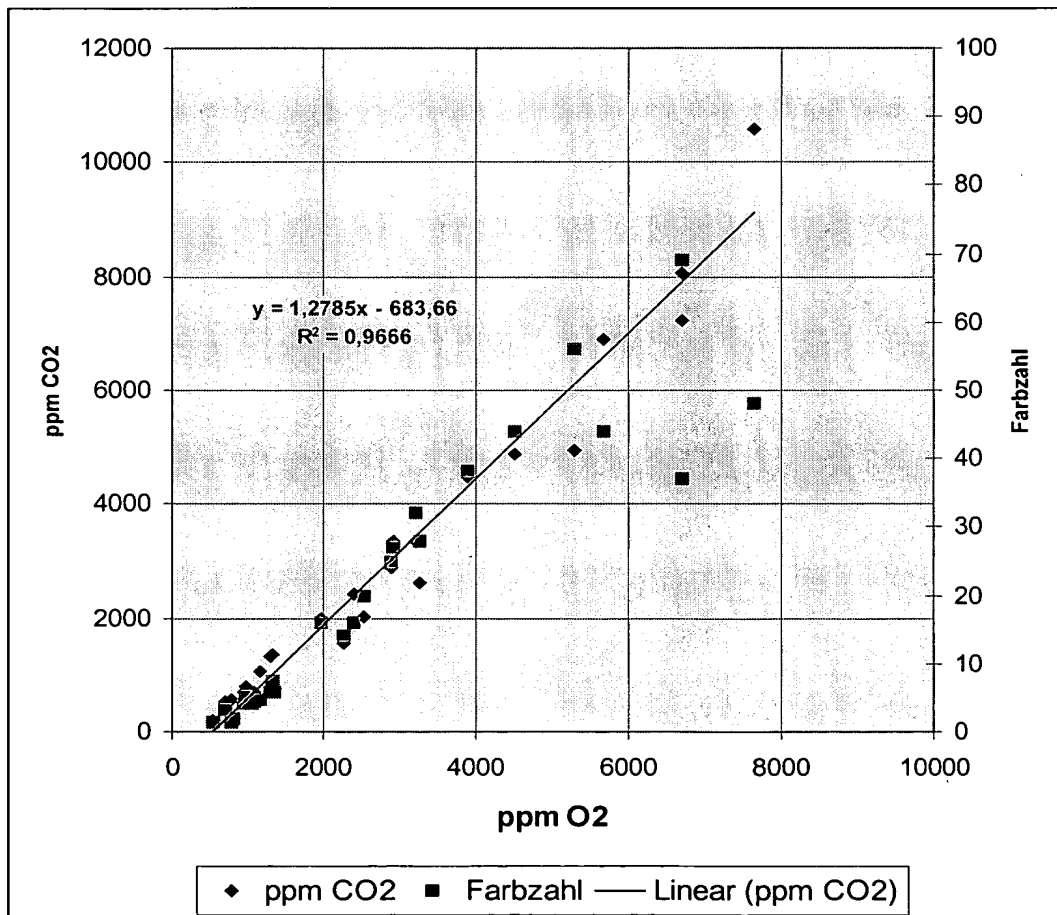
Die Sauerstoff- und CO₂-Gehalte, gemessen in Vol-% , wurden unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes in ppm bzw. mmol/g Polymer umgerechnet.

FS20S0					
	Temperatur/°C	t min	ppm O₂	ppm CO₂	Farbzahl
	320	10	775	550	1,5
		20	1156	1075	4,8
		30	1330	1350	7,5
	350	10	1290	1330	5,8
x		20	2895	2870	25
x		30	3900	4478	38
x	380	10	2924	3360	27
x		20	5683	6899	44
x		30	7662	10581	48
FS26S0					
	320	10	531	197	1,5
		20	711	541	3,4
		30	971	797	5,2
	350	10	933	699	4,1
x		20	1973	1986	16
x		30	3215	3362	32
x	380	10	2409	2404	16
x		20	4508	4884	44
x		30	6711	8064	37

Die mit x bezeichneten Proben enthielten unlösliche/unlöslich dunkelbraune Partikel, so dass bei diesen Proben mit Abweichungen zu rechnen ist.

5 In der Abb.1 ist der Zusammenhang zwischen der Farbzahl und der CO₂-Abspaltung (ppm) als Funktion der O₂-Aufnahme (ppm) dargestellt.

10 Aus der Abbildung ist erkennbar, dass bis zu O₂-Aufnahmen von etwa 6000 ppm in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der Farbzahl und CO₂-Abspaltung als Funktion der Sauerstoffaufnahme gegeben ist. In der Abbildung sind die Ergebnisse der untersuchten Polycarbonate zusammengefasst.



Das Beispiel belegt deutlich, den schädlichen Einfluss von Luft bzw. Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen und mittleren Verweilzeiten auf die farbliche Qualität des Schmelzpolycarbonats.

- 5 Überraschenderweise kann ein solcher Einfluss mit all seinen negativen Auswirkungen allein durch die erfindungsgemäße Verfahren, die Verwendung von Apparaten einer definierten Dichtheit ausgeschlossen werden, ohne großen apparativen Aufwand mit Inertgasdosierung oder ähnlichem.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Schmelzeum-
esterungsverfahren unter Verwendung von einer Anlage deren Leckrate $<10^{-3}$
5 Liter He x mbar/s beträgt.
2. Polycarbonat erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.
3. Verwendung des Polycarbonats gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von
Formkörpern und Extrudaten.
10
4. Formkörper und Extrudate enthaltend Polycarbonat gemäß Anspruch 2.
5. Optische Datenspeicher enthaltend Polycarbonat gemäß Anspruch 2.
15
6. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern und Extrudaten aus Polycarbonat
unter Verwendung von Apparaten deren Leckrate $<10^{-3}$ Liter He x mbar/s be-
trägt.
- 20 7. Formkörper und Extrudate erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch
6.

Herstellung von besonders wenig durch Sauerstoff geschädigtem Polycarbonat

Z u s a m m e n f a s s u n g

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Schmelzeumesterungsverfahren unter Verwendung von Apparaten deren Leckrate $<10^{-3}$ Liter He x mbar/s beträgt sowie die damit erhältlichen Polycarbonate.